# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.



#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09036108 A

(43) Date of publication of application: 07 . 02 . 97

(51) Int. CI

H01L 21/31

H01L 21/205

H01L 21/285

H01L 21/316

(21) Application number: 07185917 (22) Date of filing: 21 . 07 . 95

**HITACHI LTD** 

(71) Applicant: (72) Inventor:

TSUTSUMI YOSHITSUGU **OKAMOTO YOSHIO WATANABE KAZUNORI** KASAHARA OSAMU

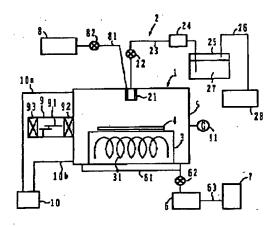
#### (54) METHOD AND DEVICE FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR, SEMICONDUCTOR WAFER AND SEMICONDUCTOR ELEMENT

#### (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the evaporating efficiency of liquid material, to prevent the formation of an unnecessary film in a device and to improve the productivity of a semiconductor device.

SOLUTION: The liquid material 27 in a liquid material tank 25 is pressure- fed into a liquid material tank 25 by liquid material delivering gas, the liquid material 27 is fed to an evaporation nozzle 21, and carrier gas (inert gas) and gaseous material are fed to a vaporizing nozzle 21 from a gas feeding part 8. The liquid material 27 sent from the gas nozzle 21 comes into collision with the carrier gas and the gaseous material, it is brought into the state of particulates, vaporized efficiently, fed to the surface of the wafer 4 on the susceptor 3 which is heated by a heater 31, and a thin film is formed.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



#### (19)日本国特許庁 (JP)

### (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

### 特開平9-36108

(43)公開日 平成9年(1997)2月7日

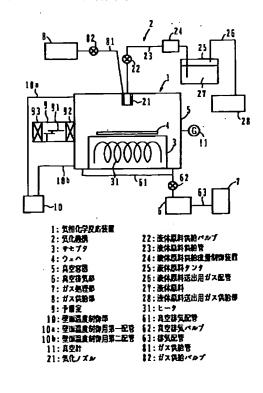
(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	庁内整理番号	FΙ			技術表示箇所		
H01L	-			HOIL 2	21/31		D		
	21/205			2	21/205				
	21/285			2	21/285		С		
	21/316			2	21/316		<b>Y</b>		
				審查請求	未請求	謝求項の数27	o.L	(全 14 頁)	
(21)出願番号		特顧平7185917		(71)出廣人	000005108				
					株式会社	上日立製作所			
(22)出顧日		平成7年(1995)7月		東京都日	F代田区神田駿i	可台四	丁目6番地		
				(72)発明者	堤 芳	8			
					麦城県土	茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日			
					立製作的	立製作所機械研究所内			
				(72)発明者	岡本 島	雄			
					茨城県」	茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日			
					立製作的	所機械研究所内			
				(72)発明者	渡辺 -	-典			
					<b>淡城県</b> 土	上浦市神立町502	番地	株式会社日	
					立製作的	所機械研究所内			
		•		(74)代理人	弁理士	春日 護			
							ŧ	最終頁に続く	

#### (54) 【発明の名称】 半導体の製造方法および装置、並びに半導体ウェハおよび半導体素子

#### (57)【要約】

【目的】半導体の製造方法および装置において、液体原料の気化効率を向上して装置内への不必要な膜の形成を防止し、半導体製造の生産性を向上させる。

【構成】液体原料タンク25内の液体原料27を液体原料送出用のガスによって圧送し、気化ノズル21に供給すると共に、ガス供給部8からキャリアガス(不活性ガス)や気体原料を気化ノズル21に供給する。気化ノズル21からの液体原料27は、キャリアガスおよび気体原料と衝突し、薄膜の製造される真空容器5内で微粒子化され、効率よく気化され、そして、ヒータ31で加熱されたサセプタ3上のウェハ4表面に供給され、薄膜が形成される。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に半導体素子用の薄膜を形成する 半導体の製造方法において、前記薄膜となる少なくとも 一部の液体原料を、前記薄膜が形成される空間内で微粒 子化してから気化させ、前記基板表面に供給することに より半導体を製造することを特徴とする半導体の製造方 法。

【請求項2】 請求項1記載の半導体の製造方法におい て、前記液体原料を微粒子化してから気化させる気化機 構と、その気化機構と前記基板を収容する容器を有しか 10 つその容器内を所定圧力および所定温度に保つ成膜機構 とを用いることを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2記載の半導体の製造方 法において、前記液体原料を微粒子化してから気化させ 前記基板表面に供給する際に、気体原料も同時に供給す ることを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項4】 請求項2記載の半導体の製造方法におい て、前記気化機構として、前記液体原料を噴射する開口 と、その開口の周辺より前記液体原料に向かってそれを 微粒子化する気体を噴出し衝突させる気体流路とを有す 20 る気化機構を用いることを特徴とする半導体の製造方 法。

【請求項5】 請求項2記載の半導体の製造方法におい て、前記気化機構として、前記液体原料を微粒子化する 気体を噴射する開口と、その開口の周辺より前記気体に 向かって前記液体原料を噴出し衝突させる液体原料流路 とを有する気化機構を用いることを特徴とする半導体の 製造方法。

【請求項6】 請求項4記載の半導体の製造方法におい て、前記気体の噴出方向を、前記液体原料を噴射する開 30 口を含む面の法線に対して傾斜させることを特徴とする 半導体の製造方法。

【請求項7】 請求項5記載の半導体の製造方法におい て、前記液体原料の噴出方向を、前記気体を噴射する開 口を含む面の法線に対して傾斜させることを特徴とする 半導体の製造方法。

【請求項8】 請求項4記載の半導体の製造方法におい て、前記液体原料の噴出方向を、その液体原料を噴射す る開口を含む面の法線に対して傾斜させることを特徴と する半導体の製造方法。

【請求項9】 請求項5記載の半導体の製造方法におい て、前記気体の噴出方向を、その気体を噴射する開口を 含む面の法線に対して傾斜させることを特徴とする半導 体の製造方法。

【請求項10】 請求項2記載の半導体の製造方法にお いて、前記気化機構への前記液体原料の供給を、前記薄 膜の形成過程中に連続的に行うことを特徴とする半導体 の製造方法。

【請求項11】 請求項2記載の半導体の製造方法にお いて、前記気化機構への前記液体原料の供給を、前記薄 50 る半導体の製造装置において、前記薄膜となる少なくと

膜の形成過程中に間欠的に行うことを特徴とする半導体 の製造方法。

【請求項12】 請求項2記載の半導体の製造方法にお いて、前記液体原料を噴射する開口を含む面の法線を回 転軸として旋回させながら、前記液体原料を噴出するこ とを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項13】 請求項2記載の半導体の製造方法にお いて、前記液体原料を微粒子化する気体を噴射する開口 を含む面の法線を回転軸として旋回させながら、前記気 体を噴出することを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項14】 請求項2記載の半導体の製造方法にお いて、前記気化機構への前記液体原料の供給を、前記液 体原料の貯蔵側と噴射される側の圧力差を利用して行な うことを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項15】 請求項2記載の半導体の製造方法にお いて、前記気化機構を一個用いることを特徴とする半導 体の製造方法。

【請求項16】 請求項2記載の半導体の製造方法にお いて、前記気化機構を複数個用いることを特徴とする半 導体の製造方法。

【請求項17】 請求項2記載の半導体の製造方法にお いて、前記気化機構への前記気体の供給を、前記気化機 構への前記液体原料の供給に先立って行うことを特徴と する半導体の製造方法。

【請求項18】 請求項2記載の半導体の製造方法にお いて、前記気化機構への前記液体原料の供給停止を、前 記気化機構への前記気体の供給停止に先立って行うこと を特徴とする半導体の製造方法。

【請求項19】 請求項2記載の半導体の製造方法にお いて、前記気化機構により微粒子化した前記液体原料の 微粒子の分布を、前記容器内の前記基板上方で均一にす る整流手段を用いることを特徴とする半導体の製造方 法。

【請求項20】 請求項4記載の半導体の製造方法にお いて、前記気化機構の前記液体原料を噴射する開口に至 る流路内を加熱手段で加熱し、前記液体原料の蒸気を発 生させることを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項21】 請求項5記載の半導体の製造方法にお いて、前記液体原料流路を加熱手段で加熱し、前記液体 原料の蒸気を発生させることを特徴とする半導体の製造 40 方法。

【請求項22】 請求項2記載の半導体の製造方法にお いて、前記成膜機構が化学蒸着を行う機構であることを 特徴とする半導体の製造方法。

【請求項23】 請求項1記載の半導体の製造方法を用 いて製造された半導体ウェハ。

【請求項24】 請求項1記載の半導体の製造方法を用 いて製造された半導体素子。

【請求項25】 基板上に半導体素子用の薄膜を形成す

も一部の液体原料を微粒子化してから気化させる気化機構と、その気化機構および前記基板を収容する容器を有すると共にその容器内を所定圧力および所定温度に保つ成膜機構とを備えることを特徴とする半導体の製造装置。

【請求項26】 請求項25記載の半導体の製造方法において、前記気化機構は、前記液体原料を噴射する開口と、その開口の周辺より前記液体原料に向かってそれを微粒子化する気体を噴出する気体流路とを有することを特徴とする半導体の製造装置。

【請求項27】 請求項25記載の半導体の製造方法において、前記気化機構は、前記液体原料を微粒子化する気体を噴射する開口と、その開口の周辺より前記気体に向かって前記液体原料を噴出する液体原料流路とを有することを特徴とする半導体の製造装置。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、液体原料を用いて基板上に半導体素子用の薄膜を形成する半導体の製造方法に係わり、特に半導体製造の生産性向上を図るのに好適な 20半導体の製造方法およびその装置、並びに半導体ウェハおよび半導体素子に関する。

#### [0002]

【従来の技術】半導体素子用の薄膜の形成(以下、薄膜の形成のことを、適宜、成膜ともいう)に液体原料を用いる従来技術の一例として、特開平6-61450号公報に開示されているようにペンタエトキシタンタル(Ta(OC2H5)5)を使ってDRAM用の容量絶縁膜として利用される酸化タンタル(Ta2O5)薄膜を形成する技術や、TEOS(Si(OC2H5)4)を使って二酸化珪素 30(SiO2)薄膜を形成する技術などがある。

【0003】上記のような薄膜形成技術のうち、SiO2 薄膜の形成方法の例について説明する。図22はそのSiO2薄膜を形成する半導体の製造装置の構成図である。この半導体の製造装置において、真空容器105は真空排気部106により真空排気され、ウェハ104はサセプタ103上に保持されヒータ131によって約450でに加熱される。上記真空容器105、サセプタ103、ヒータ131は気相化学反応装置101を構成する。

【0004】液体原料127は液体原料タンク125内で一定の温度(60℃)に保たれており、液体原料送出 に保たれており、液体原料送出 に関がる性格され液体原料パブリングガス用流量制御装置129によって流量制御されたパブリングされて気化し、約100℃に加熱されたヒータ付ガス供給管123を通りシャワーヘッド120から真空容器105に導入され は、前記液体 る。また、ガス供給部108から供給され流量制御装置 おと、その気 つその容器が かしてシャワーヘッド120から真空容器105に導入 50 とを用いる。

4

される。なお、シャワーヘッド120にはシャワーヘッド ド用ヒータ121が設けられており、このシャワーヘッド用ヒータ121およびその前のヒータ付ガス供給管1 23は液体原料127の気化を促進するはたらきも有する。そして、真空容器1105に導入された液体原料1 27および原料ガスは熱分解反応し、ウェハ104上に SiOz薄膜が形成される。

【0005】また、前述の特開平6-61450号公報のペンタエトキシタンタル(Ta(OC2H5)5)を使った10 酸化タンタル(Ta2O5)薄膜の形成過程は、上記二酸化珪素(SiO2)薄膜の形成過程とほぼ同様である。【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のような酸化タン タル薄膜や二酸化珪素薄膜の形成方法では、成膜の行わ れる真空容器105の外においてパブリングにより液体 原料127を気化するためにその気化効率が低く、液体 原料127の気化がヒータ付ガス供給管123やシャワ ーヘッド120内で充分に進展せず、気化されなかった 液体原料127が一部液体のままそれらの内部に存在し たり、気化した液体原料127がヒータ付ガス供給管1 23やシャワーヘッド120の壁面に再度凝縮して液体 になったりすることがある。この液体のまま存在した液 体原料127はヒータ付ガス供給管123やシャワーへ ッド120の壁面で不必要な膜となり、その膜が堆積す ると場合によってはヒータ付ガス供給管123やシャワ ーヘッド120等の配管類の閉塞の原因になったり、剥 離した膜が飛散してウェハ104上に到達して素子の不 良の原因になったりする。

【0007】これらの障害を取り除くためには製造装置 を停止し、清掃してから再立ち上げすることが必要となり、その間には製造を行うことができないため半導体製造の生産性が著しく損なわれる。

【0008】本発明の目的は、液体原料の気化効率を向上して装置内への不必要な膜の形成を防止し、半導体製造の生産性を向上させることができる半導体の製造方法および装置、並びに半導体ウェハおよび半導体素子を提供することである。

#### [0009]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するた 40 め、本発明によれば、基板上に半導体素子用の薄膜を形成する半導体の製造方法において、前記薄膜となる少な くとも一部の液体原料を、その薄膜が形成される空間内 で微粒子化してから気化させ、前記基板表面に供給する ことにより半導体を製造することを特徴とする半導体の 製造方法が提供される。

【0010】上記半導体の製造方法において、好ましくは、前記液体原料を微粒子化してから気化させる気化機構と、その気化機構と前記基板を収容する容器を有しかつその容器内を所定圧力および所定温度に保つ成膜機構 トを用いる

【0011】また、好ましくは、前記液体原料を微粒子 化してから気化させ前記基板表面に供給する際に、気体 原料も同時に供給する。

【0012】また、上記気化機構としては、好ましくは、液体原料を噴射する開口と、その開口の周辺より前記液体原料に向かってそれを微粒子化する気体を噴出し衝突させる気体流路とを有する気化機構を用いる。

【0013】上記の場合、気体の噴出方向を、液体原料を噴射する開口を含む面の法線に対して傾斜させるのが 好ましい。

【0014】あるいは、液体原料の噴出方向を、その液体原料を噴射する開口を含む面の法線に対して傾斜させてもよい。

【0015】さらに、好ましくは、上記気化機構の液体 原料を噴射する開口に至る流路内を加熱手段で加熱し、 前記液体原料の蒸気を発生させる。

【0016】また、気化機構としては、好ましくは、液体原料を微粒子化する気体を噴射する開口と、その開口の周辺より前記気体に向かって液体原料を噴出し衝突させる液体原料流路とを有する。

【0017】上記の場合、液体原料の噴出方向を、気体 を噴射する開口を含む面の法線に対して傾斜させるのが 好ましい。

【0018】あるいは、気体の噴出方向を、その気体を 噴射する開口を含む面の法線に対して傾斜させてもよ い

【0019】さらに、好ましくは、前記液体原料流路を加熱手段で加熱し、前記液体原料の蒸気を発生させる。 【0020】さらに、上記のような半導体の製造方法において、気化機構への液体原料の供給を薄膜の形成過程 30中に連続的に行ってもよいし、逆に、間欠的に行ってもよい。

【0021】さらに、液体原料を噴射する開口を含む面の法線を回転軸として旋回させながら、その液体原料を噴出させたり、あるいは液体原料の微粒子化用気体を噴射する開口を含む面の法線を回転軸として旋回させながら、その気体を噴出させてもよい。

【0022】また、気化機構への液体原料の供給を、好ましくは、その液体原料の貯蔵側と噴射される側の圧力差を利用して行なう。

【0023】さらに、気化機構を、好ましくは一個用いる。または、気化機構を、好ましくは複数個用いる。

【0024】また、気化機構への気体の供給を、その気 化機構への液体原料の供給に先立って行うのが好まし い。

【0025】また、気化機構への液体原料の供給停止 を、その気化機構への気体の供給停止に先立って行うの が好ましい。

【0026】また、好ましくは、気化機構により微粒子の周辺の液体原料流路化した液体原料の微粒子の分布を、前記容器内の前記基50出しても同様である。

板上方で均一にする整流手段を用いる。

【0027】また、半導体の製造方法において、好ましくは、前記成膜機構が化学蒸着を行う機構である。

【0028】また、本発明によれば、上記のような半導体の製造方法を用いて製造された半導体ウェハ、または 半導体素子が提供される。

【0029】また、本発明によれば、基板上に半導体素子用の薄膜を形成する半導体の製造装置において、前記薄膜となる少なくとも一部の液体原料を微粒子化してから気化させる気化機構と、その気化機構および前記基板を収容する容器を有すると共にその容器内を所定圧力および所定温度に保つ成膜機構とを備えることを特徴とする半導体の製造装置が提供される。

【0030】上記半導体の製造方法において、好ましくは、前記気化機構が、前記液体原料を噴射する開口と、その開口の周辺より液体原料に向かってそれを微粒子化する気体を噴出する気体流路とを有する。

【0031】あるいは、上記半導体の製造方法において、好ましくは、前記気化機構が、前記液体原料を微粒 20 子化する気体を噴射する開口と、その開口の周辺より気体に向かって液体原料を噴出する液体原料流路とを有する。

[0032]

【作用】上記のように構成した本発明においては、薄膜となる少なくとも一部の液体原料をその薄膜が形成される空間内で微粒子化してから気化させることにより、従来のバブリング等による方法よりも気化の効率が高くなる。このことと、上記微粒子化を薄膜が形成される空間内で行うことにより、前述の従来技術のようにヒータ付ガス供給管やシャワーヘッド等の配管類の中、その他の装置の部材に液体原料が凝縮するようなことがなくなり、不必要な膜が形成されない。従って、配管類の閉塞や、剥離した膜のウェハ上への飛散が起こらず、製造装置を停止する必要もなくなり生産性が向上する。

【0033】上記の場合、液体原料の微粒子化および気化は気化機構で行ない、基板を収容する容器内で薄膜の形成が行われる。その際、上記容器内は成膜機構により所定圧力および所定温度に保たれる。

【0034】また、液体原料の他に気体原料が必要な場 40 合は、液体原料を微粒子化および気化させ基板表面に供 給する際に、その気体原料も同時に供給することによ り、薄膜の形成が行なわれる。

【0035】上記気化機構においては、液体原料を噴射する開口を設けておき、その開口の周辺の気体流路より液体原料に向かって気体を噴出し、その液体原料に衝突させることにより、微粒子化が行われる。

【0036】また、上記とは逆に、液体原料を微粒子化するための気体を噴射する開口を設けておき、その開口の周辺の液体原料流路より気体に向かって液体原料を噴出しても同様である

【0037】さらに、液体原料と噴出方向と気体の噴出・ 方向とを傾斜させることにより、液体原料と気体とは或 る角度を持って衝突することになり、微粒子化された液 体原料の供給される範囲、従って気化した液体原料の供 給される範囲がある程度の広がりを持つことになる。こ のため、上記傾斜を適当に選択することにより、より広 い範囲に液体原料の微粒子、従って気化した液体原料を 供給することが可能となる。前述の液体原料を噴射する 開口周辺より気体を噴出する場合において、上記のよう に両者の噴出方向を傾斜させる方法としては、気体の噴 10 出方向を、液体原料を噴射する開口を含む面の法線に対 して傾斜させるか、液体原料の噴出方向を、その液体原 料を噴射する開口を含む面の法線に対して傾斜させれば よい。一方、前述の気体を噴射する開口周辺より液体原 料を噴出する場合において、上記のように両者の噴出方 向を傾斜させる方法としては、液体原料の噴出方向を、 気体を噴射する開口を含む面の法線に対して傾斜させる か、気体の噴出方向を、その気体を噴射する開口を含む 面の法線に対して傾斜させればよい。

【0038】また、液体原料を噴出する際に、それを旋 20 回させながら噴出させれば、その旋回運動のために液体 原料の噴出速度のうち、開口を含む面の法線方向への速 度成分は小さくなり、液体原料の気体への衝突の頻度が 大きくなる。従って、液体原料の微粒子化の効率が向上 する。さらに、気体を噴出する際に、それを旋回させな がら噴出させても同様の作用を奏することが可能とな る。

【0039】上記気化機構の個数は、一個でも複数個で もよいが、複数個にした場合は、液体原料の濃度の均一 性を各気化機構で分担出来るので、一個の気化機構にお 30 ける均一に供給すべき範囲を小さくすることが可能とな り、液体原料の気化効率が高くなる。また、基板表面に 対する液体原料の供給量を各気化機構で分担でき、各気 化機構において微粒子化すべき液体原料の量を減少させ て各気化機構の大きさを小さく出来る。

【0040】また、気化機構への気体の供給を、気化機 構への液体原料の供給に先立って行うことにより、液体 原料が気化されないままで基板に到達することがない。 【0041】また、気化機構への液体原料の供給停止 を、気化機構への気体の供給停止に先立って行うことに 40 より、気化機構からの液体原料の液だれを防止でき、容 器内に液体原料が残留することがない。

【0042】また、整流手段を用いて、微粒子化した液 体原料の微粒子の分布を、容器内の基板上方で均一にす ることにより、気化効率が一段と改善され、基板に均一 に薄膜を形成させることが可能となる。

【0043】また、液体原料を加熱手段で加熱し、液体 原料の蒸気を発生させることにより、流路内の液体原料 の体積の膨張をもたらし、液体原料の微粒子をさらに微

で液体原料の微粒子化が一層促進され、液体原料の気化 効率がさらに向上する。また、加熱手段の制御により微 小な粒子の発生状況を簡単に制御出来る。

8

#### [0044]

【実施例】本発明の第1の実施例について、図1から図 4を参照しながら説明する。本実施例は、減圧気相化学 蒸着によって半導体の基板であるウェハ表面に半導体素 子用の薄膜を蒸着する実施例である。

【0045】図1に示すように、本実施例の半導体の製 造装置は、気相化学反応装置1、気化機構2、真空排気 部6、ガス処理部7、ガス供給部8、予備室9、壁面温 度制御部10を備える。気相化学反応装置1は、真空容 器5の中に、ウェハ (半導体の基板) 4を載置するサセ プタ3、およびヒータ31を収容することによって構成 され、また真空容器5には真空計11が取り付けられて いる。気化機構2において、液体原料27は液体原料タ ンク25に貯められており、液体原料送出用ガス供給部 28から液体原料送出用ガス配管26を介して送られた 液体原料送出用のガスによって圧され、その圧送された 液体原料27が液体原料供給流量制御装置24で流量が 調整されつつ液体原料供給管23および液体原料供給バ ルブ22を介して真空容器5上方に取り付けられた気化 ノズル21に供給される。ガス供給部8からは、キャリ アガス(不活性ガス)や気体原料がガス供給バルブ82 およびガス供給管81を介して気化ノズル2に供給され

【0046】真空排気部6は、真空排気配管61、真空 排気バルブ62、排気配管63を備え、排気されるガス がガス処理部7によって処理される。予備室9は真空容 器5内への気密性を保ちながらウェハ4の出し入れを行 うためのものであって、ウェハハンドラ91、予備室第 ーゲートバルブ92、予備室第二ゲートバルブ93を備 える。壁面温度制御部10は、壁面温度制御用第1配管 10aおよび壁面温度制御用第2配管10bを有し、真 空容器5内の温度を制御する。上記のうち、真空容器 5、真空排気部6、ガス処理部7、壁面温度制御部10 等は成膜機構を構成する。

【0047】上記のような構成の半導体の製造装置によ る成膜時の手順を説明する。まず、真空容器5を真空排 気部6により真空排気する。次に、ガス供給部8からの 不活性ガスを真空容器5に導入する。 続いて、不活性ガ スの供給を停止し、再度真空容器5を真空排気部6によ り真空排気する。このような真空排気および不活性ガス の導入を数回繰り返して、真空容器5内のガス置換を行 う。次に、予備室9中に保持されたウェハ4を第1ゲー トバルブ92を開いてヒータ31に加熱されたサセプタ 3上に搬入する。そして、再度真空容器5内のガス置換 を行う。その後、次に述べる気化機構2のはたらきによ って液体原料25と原料ガスを真空容器5内に供給して 小となる。この微小な粒子に気体が衝突することによっ 50 薄膜形成を行う。薄膜形成が終了すると、ガス置換を行 い、サセプタ3上のウェハ4を予備室9中に置かれたウ ェハと交換する。以上が本実施例の半導体の製造装置の 製造サイクルである。

【0048】次に、気化機構2の動作を説明する。図2 に、気化ノズル21の先端部分付近の構造を示す。本実 施例において、気化ノズル21は、同心状の気化ノズル 外管211および気化ノズル内管212からなる二重管 構造をしており、液体原料27は気化ノズル内管212 を流れ、気体原料およびキャリアガス(不活性ガス)は 気化ノズル外管211を流れる。図2では液体原料27 10 気体原料及びキャリアガスの流量(Qa)と液体原料 の流れを矢印Aで、気体原料およびキャリアガスの流れ を矢印Bで示す。(以下、図8~図14、図20、図2 1についても同様とする。) また、液体原料27として は、基本的にTEOS (Si(OC2H5)4)を対象に議論 を進めるが、他の液体原料を用いても同様の議論になる ことはいうまでもない。

【0049】気体原料とキャリアガスはガス供給部8か ら気化ノズル21の気化ノズル外管211に供給され、 液体原料27は液体原料25から気化ノズル21の気化 ノズル内管212に供給される。気化ノズル内管212 20 となる。実際の気相中での微粒子直径は、曲線Dによ に供給された液体原料27は真空容器5内に滴下する が、その過程において、気体原料及びキャリアガスの流 れは、気化ノズル外管211から真空容器5内に噴出す る際に、気化ノズル外管211の壁による流れの拘束が 無くなった場所で放射状の拡がりを持つ。これにより、 気体原料及びキャリアガスは滴下しつつある液体原料2 7に衝突し、この衝突により液体原料27は微粒子化さ ns.

【0050】上記のような衝突において生成される微粒 子直径の計算例を以下に示す。

【0051】図2のような単純な形状のノズルによって 形成される微粒子直径は、「熱(抜山四郎著、養賢堂昭 和44年4月発行)」の第170頁に示されているよう に、次式によって推定される。

[0052]

$$d_{0} = 585 \frac{\sqrt{\sigma}}{\sqrt{\sqrt{\rho}}} + 597 \left(\frac{\mu}{\sqrt{\sigma\rho}}\right)^{0.45} \left(1000 \frac{Q_{1}}{Q_{a}}\right)^{1.5} - (1)$$

【0053】ここに、ρは密度 [g/cm³]、σは表面張 カ [dyne/cm] 、μは粘性係数 [dyne·s/cm²] 、vは 液体流と気体流の間の相対速度 [■/sec]、Q1は流体 容積流量、Qaは空気容積流量である。またdoは粒子の 平均直径で単位はμ■である。但し、ここで粒子の平均 直径は気相中で形成された直径ではなく、形成された微 粒子を何らかの液体に受けて計測した際の、いわゆる受 け止め直径であり、そのため、実際に気相中で形成され た微粒子直径よりも約4~5倍程度大きく算出される。 【0054】ここで、本実施例で用いているTEOSに ついて、その各物性値を、

 $\rho = 0.9356 \, [g/cm^3]$ ,  $\sigma = 21.67 \, [dyne/cm]$ ,  $\mu = 0.9356 \, [g/cm^3]$  $0.007 [dyne \cdot s/cm^2]$ 

10

のように定める。また、vについては、液体原料27が 気体原料及びキャリアガスに比べて微量しか供給されな いため液体原料27の速度を無視し、さらに気体原料及 びキャリアガスがその供給管路でチョーキングしている とすると、v=300 [m/sec] となる。

【0055】上記のようにして計算した結果を図3に示 す。図3において、縦軸は微粒子直径(μω)、横軸は (Q1) との比である。式(1) の計算結果は曲線Cで あり、実際の微粒子形成時の微粒子直径に近くなるよう に曲線Cの値を5分の1にした曲線がDとして示されて いる。

【0056】通常の半導体製造の過程では膜の種類によ って液体原料27と、原料ガス及びキャリアガスとの流 量比は様々であるが、数100から数1000程度の範囲にな る。その場合、形成される微粒子の受け止め直径は、曲 線Cによると、Qa/Q1の比が500以上の時100μm以下 り、概ね20μ叫り下となる。

【0057】本実施例の半導体の製造装置では、薄膜の 原料(液体原料および気体原料)が真空容器5内に導入 された位置から、成膜対象となるウェハ4の置かれてい るサセプタ3まで距離は長くても20~30センチメー トル程度である。従って、少なくともこの距離の間、即 ち液体原料27の微粒子がウェハ4表面に到達する前に 液体原料27が気化していることが必須になる。以下で は、気化に必要な距離(気化距離)と微粒子直径との関 30 係の観点から、本実施例によって液体原料27を確実に 気化できるかどうかについて述べる。

【0058】図4は、微粒子直径と気化距離の一般的な 相関関係を示す図である。 図4において、縦軸は気化に 必要な距離(気化距離)、横軸は微粒子直径である。微 粒子直径が大きくなると気化に必要な距離は加速度的に 長くなる。液体原料27の気化距離は、原料によって変 化するが、例えばTEOSでは、微粒子直径が10μm 程度の場合概ね10センチメートル、微粒子直径が50 μ 叫程度の場合概ね30センチメートルで、それぞれ気 化する。これより、実用的な微粒子直径は50µ■以下 であればよいことになる。これに対し、本実施例では前 述のように微粒子直径を約20 m以下にできるから、 ウェハ4表面に到達する前に液体原料27を確実に気化 させることができる。

【0059】図5および図6は気化ノズル21への液体 原料27の供給に関するタイミングチャートであり、縦 軸は液体原料27の供給量、横軸は時間である。但し、 図5および図6においては、液体原料27のみについて 示したが、気体原料とキャリアガスの供給に関しても液 50 体原料27とほぼ同様にすればよい。

10

【0060】図5では、成膜の開始の時刻Fから一定時 間後に定格の液体原料27の供給量Hとなるようにし、 液体原料27を連続して供給し、成膜終了時の時刻Gに 液体原料27の供給を停止するという供給方式を用い る。このような供給方式は単純であるため、液体原料2 7、気体原料およびキャリアガスの供給制御が簡単に行 えると利点がある。

【0061】図6では図5と異なり、成膜の間、間欠的 に液体原料27の供給が行われる。即ち、成膜の開始の 時刻Fから所定時刻gまで所定供給量hiで液体原料2 7の供給を行い、その後所定時刻fまでは液体原料27 の供給を停止し、所定時刻fから所定供給量h2で液体 原料27の供給を行い、成膜終了時の時刻Gに液体原料 27の供給を停止するという供給方式を用いる。このよ うな供給方式によれば細かく液体原料27の供給を制御 できるという利点がある。 なお、液体原料27の供給を 2回以上の多数回に分けて間欠的に行ってもよく、かつ その都度供給量を変えてもよい。

【0062】以上のような本実施例によれば、気化ノズ ル21によって所要の大きさの液体原料27の微粒子が 20 得られ、微粒子化された液体原料27はウェハ4に到達 するまでに十分に気化される。従って、気化の効率が高 くなり、気化が不十分な液体原料27が真空容器5内で 凝縮され真空容器 5 内部や配管類に不必要な膜が形成さ れることがない。従って、配管類の閉塞や、剥離した膜 のウェハ4上への飛散が起こらず、製造装置を停止する 必要もなくなり生産性が向上する。

【0063】また、真空容器5内で気化が行われるた め、従来気化した液体原料を真空容器内に搬送するため 給するために必要だったシャワーヘッド等を必要としな いため、装置の構造が簡単になり、装置の信頼性も向上 する。

【0064】次に、本発明の第2の実施例について、図 7および図8を参照しながら説明する。

【0065】図7は本実施例による半導体の製造装置を 示す構成図である。図7において、図1と同等の部材に は同じ符号を付してある。また、成膜時の手順は第1の 実施例と全く同じであるため、ここでは説明を省略す る。本実施例では、気化ノズル21aに供給される液体 40 原料27と気体原料及びキャリアガスの配管接続が第1 の実施例とは逆になっている。従って、図8に示すよう に、気化ノズル21aの構造も、気化ノズル外管211 aに液体原料27が、気化ノズル内管212aに気体原 料及びキャリアガスが流れるようになっている。

【0066】このような構成でも、気体原料及びキャリ アガスは液体原料27に衝突し、この衝突により液体原 料27は微粒子化される。従って、本実施例でも前述の 第1の実施例と同様の効果が得られる。

ズル外管211aを流れるようになっているため、液体 原料27の温度が微粒子化に影響を及ぼす場合には、気 化ノズル外管211aに加熱手段または冷却手段を設け る余地があり、微粒子化前の液体原料27の温度制御が 可能になる。

12

【0068】次に、本発明の第3および第4の実施例に ついて、それぞれ図9および図10により説明する。

【0069】図9は第3の実施例による気化ノズルを、 図10は第4の実施例による気化ノズルを、それぞれ示 す断面図である。第3および第4の実施例の成膜時の手 順は第1の実施例と全く同じであるため、ここでは説明 を省略する。図9の気化ノズル21bは図2の気化ノズ ル21の変形であって、気化ノズル外管211bおよび 気化ノズル内管212bからなる二重管構造をしてお り、気体原料及びキャリアガスの噴出方向を、液体原料 27を噴出する開口212Bを含む面の法線に対して角 度の1だけ傾斜させるような形状となっている。また、 図10の気化ノズル21cは図8の気化ノズル21aの 変形であって、気化ノズル外管211cおよび気化ノズ ル内管212cからなる二重管構造をしており、液体原 料27の噴出方向を、気体原料及びキャリアガスを噴出 する開口212Cを含む面の法線に対して角度θ2だけ 傾斜させるような形状となっている。

【0070】図9や図10のような構造にすれば、液体 原料27と気体原料及びキャリアガスとは角度 $\theta$ 1また は82を持って衝突することになり、微粒子化された液 体原料27の供給される範囲、従って気化した液体原料 27の供給される範囲がある程度の広がりを持つことに なる。このため、より広い範囲に液体原料27の微粒 に必要だったヒータ付ガス供給管や均一に液体原料を供 30 子、従って気化した液体原料27を供給することが可能

> 【0071】さらに、第4の実施例では、液体原料27 が気化ノズル外管211cを流れるようになっているた め、液体原料27の温度が微粒子化に影響を及ぼす場合 には、気化ノズル外管211cに加熱手段または冷却手 段を設ける余地があり、微粒子化前の液体原料27の温 度制御が可能になる。

【0072】次に、本発明の第5および第6の実施例に ついて、それぞれ図11および図12により説明する。 【0073】図11は第5の実施例による気化ノズル を、図12は第6の実施例による気化ノズルを、それぞ れ示す断面図であって、図11(b)は図11(a)の B-B方向の断面図、図12(b)は図12(a)のB-B方 向の断面図である。第5および第6の実施例の成膜時の 手順は第1の実施例と全く同じであるため、ここでは説 明を省略する。図11の気化ノズル21dは図2の気化 ノズル21の変形であって、気化ノズル外管211dお よび気化ノズル内管212dからなる二重管構造をして おり、液体原料27を噴出する開口212D付近に開口 【0067】また、上記に加え、液体原料27が気化ノ 50 角度が $2\theta$ 3である噴射方向制御プラグ213を取り付

け、液体原料27の噴出方向を、その液体原料27を噴出する開口212Dを含む面の法線に対して角度の3だけ傾斜させる。また、図12の気化ノズル21eは図8の気化ノズル21aの変形であって、気化ノズル外管211eおよび気化ノズル内管212eからなる二重管構造をしており、気体原料及びキャリアガスを噴出する開口212E付近に開口角度が204である噴射方向制御プラグ214を取り付け、気体原料及びキャリアガスの噴出方向を、その気体原料及びキャリアガスを噴出する開口212Eを含む面の法線に対して角度の4だけ傾斜させる。

【0074】図11および図12のような構造にすれば、液体原料27と気体原料及びキャリアガスとは角度 θ₃またはθ₁を持って衝突することになり、微粒子化された液体原料27の供給される範囲、従って気化した液体原料27の供給される範囲がある程度の広がりを持つことになる。このため、より広い範囲に液体原料27の微粒子、従って気化した液体原料27を供給することが可能となる。また、上記2つの実施例では、噴射方向制御プラグ213または214のような比較的簡単な構造 20物を追加するだけで、より広い範囲に液体原料27の微粒子を供給できる。

【0075】さらに、第6の実施例では、液体原料27が気化ノズル外管211eを流れるようになっているため、液体原料27の温度が微粒子化に影響を及ぼす場合には、気化ノズル外管211eに加熱手段または冷却手段を設ける余地があり、微粒子化前の液体原料27の温度制御が可能になる。

【0076】次に、本発明の第7および第8の実施例に ついて、それぞれ図13および図14により説明する。 30 【0077】図13は第7の実施例による気化ノズル を、図14は第8の実施例による気化ノズルを、それぞ れ示す断面図であって、図13(b)は図13(a)の B-B方向の断面図、図14(b)は図14(a)のB-B方 向の断面図である。第7および第8の実施例の成膜時の 手順は第1の実施例と全く同じであるため、ここでは説 明を省略する。図13の気化ノズル21fは図2の気化 ノズル21の変形であって、気化ノズル外管211fお よび気化ノズル内管212fからなる二重管構造をして おり、液体原料27を噴出する開口212F付近に旋回 40 プラグ215が設けられており、開口212Fを含む面 の法線を回転軸として旋回プラグ215が旋回するよう になっている。 旋回プラグ215は流路215aを有 し、旋回プラグ215の旋回により流路215aからの 液体原料27は旋回しながら流出する。また、図14の 気化ノズル21gは図8の気化ノズル21の変形であっ て、気化ノズル外管211gおよび気化ノズル内管21 2gからなる二重管構造をしており、液体原料27の流 路に旋回フィン216が設けられている。

【0078】図13および図14のような構造にすれ

14

ば、液体原料27が真空容器5内に噴射される前に、液体原料27が開口212Fまたは開口211Gを含む面の法線を回転軸として旋回運動をし、その旋回運動のために、液体原料27の噴出速度のうち開口212Fまたは開口211Gを含む面の法線方向への速度成分は小さくなり、液体原料27の気体原料およびキャリアガスへの衝突の頻度が大きくなる。従って、液体原料27の微粒子化の効率が向上する。また、上記2つの実施例では、旋回プラグ215または旋回フィン216のような10 比較的簡単な構造物を追加するだけで、性能が改善出来る。

【0079】さらに、第8の実施例では、液体原料27が気化ノズル外管211gを流れるようになっているため、液体原料27の温度が微粒子化に影響を及ぼす場合には、気化ノズル外管211gに加熱手段または冷却手段を設ける余地があり、微粒子化前の液体原料27の温度制御が可能になる。

【0080】次に、本発明の第9および第10の実施例 について、それぞれ図15および図16により説明する。

【0081】図15は第9の実施例による半導体の製造装置を、図16は第10の実施例による半導体の製造装置を、それぞれ示す構成図である。図15および図16において、図1と同等の部材には同じ符号を付してある。また、成膜時の手順は第1の実施例と全く同じであるため、ここでは説明を省略する。第9および第10の実施例は、気化ノズルを複数個設けた実施例であって、図15の構成は図1の構成における気化ノズル21を複数個に、図16の構成は図7の構成における気化ノズル21を複数個に、図16の構成は図7の構成における気化ノズル21を複数個にしたものである。つまり、図15と図16とでは気化ノズル21に供給される液体原料27と気体原料及びキャリアガスの供給の接続が互いに逆になっている。

【0082】図15や図16のような構造にすれば、ウェハ4に供給される液体原料27の濃度の均一性を複数 個の気化ノズル21で分担出来るので、一個の気化ノズル21における均一に供給すべき範囲を小さくできる。 このため液体原料27の気化効率が高くなる。また、ウエハ4表面に対する液体原料27の供給量を各気化ノズル21で分担でき、各気化ノズル21において微粒子化すべき液体原料27の量を減少させて各気化ノズル21の大きさを小さく出来る。

【0083】さらに、第100実施例では、液体原料27が気化ノズル外管を流れるようになっているため、液体原料27の温度が微粒子化に影響を及ぼす場合には、気化ノズル外管に加熱手段または冷却手段を設ける余地があり、微粒子化前の液体原料27の温度制御が可能になる。

【0084】次に、本発明の第11の実施例について、 50 図17および図18により説明する。

【0085】本実施例は、液体原料27の供給や供給停 止のタイミングに関する実施例である。 図17は、本実 施例における液体原料27と、気体原料及びキャリアガ スの供給時のタイミングチャートである。成膜用の原料 の供給時には、まず時刻しいに気体原料及びキャリアガ スが気化ノズル21に供給され、その後一定の時間をお いて時刻Lzに液体原料27が気化ノズル21に供給さ れる。液体原料27の供給に先立って気体原料及びキャ リアガスが気化ノズル21に供給されるため、液体原料 27が気化されないままでウェハ4に到達することがな 10 61.

【0086】図18は、本実施例における液体原料27 と、気体原料及びキャリアガスの供給停止時のタイミン グチャートである。成膜の終了時には、まず液体原料2 7の供給をK1の時刻に停止し、それよりも後の時刻K2 に気体原料及びキャリアガスの供給を停止する。気体原 料及びキャリアガスの気化ノズル21への供給停止に先 立って液体原料27の気化ノズル21への供給停止が行 われるため、気化ノズルからの液体原料27の液だれを 防止でき、真空容器5内に液体原料27が残留すること 20 がない。本実施例では、図1に示す装置の改造なしにそ の信頼性を向上出来るという特長がある。

【0087】次に、本発明の第12の実施例について、 図19により説明する。

【0088】図19は第12の実施例による半導体の製 造装置を示す構成図である。図19において、図1と同 等の部材には同じ符号を付してある。また、成膜時の手 順は第1の実施例と全く同じであるため、ここでは説明 を省略する。本実施例では、図1の装置の気化ノズル2 1とウェハ4との間に、整流手段として微粒子分散板2 17を設ける。微粒子分散板217には液体原料27の 微粒子が通過出来るように多数の穴があけられている が、半径方向に通過出来る確率が変化させてあり、気化 ノズル21からの微粒子のウェハ4表面に対する分布を 補正して均一な分布が得られるようになっている。

【0089】上記のように、微粒子化した液体原料27 の微粒子の分布をウエハ4の上方で均一にすることによ り、気化効率が一段と改善され、ウエハ4に均一に薄膜 を形成させることができる。本実施例では、図1に示す 装置に比較的簡単に改造するだけでその信頼性を向上出 40 来るという特長がある。

【0090】次に、本発明の第13および第14の実施 例について、それぞれ図20および図21により説明す

【0091】図20は第13の実施例による気化ノズル を、図21は第14の実施例による気化ノズルを、それ ぞれ示す断面図である。第13および第14の実施例の 成膜時の手順は第1の実施例と全く同じであるため、こ こでは説明を省略する。図20の気化ノズル21hは図 2の気化ノズル21の変形であって、気化ノズル外管2 50 ズルを示す断面図であって、(b)は(a)のB-B方向

11hおよび気化ノズル内管212hからなる二重管構 造をしており、液体原料27の流路に小型ヒータ218 が取り付けられている。また、図21の気化ノズル21 i は図8の気化ノズル21の変形であって、気化ノズル

16

外管211iおよび気化ノズル内管212iからなる二 重管構造をしており、液体原料27の流路に小型ヒータ 219が取り付けられている。

【0092】図20や図21のように取り付けられた小 型ヒータ218や小型ヒータ219で液体原料27を加 熱するにより、液体原料27が沸騰し液体原料27の微 小な蒸気の気泡が発生する。この蒸気の発生は液体原料 27の体積の膨張をもたらし、液体原料27の微粒子を さらに微小となる。この微小な粒子に気体原料およびキ ャリアガスが衝突することによって液体原料27の微粒 子化が一層促進され、液体原料27の気化効率がさらに 向上する。また、小型ヒータ218や小型ヒータ219 の制御により微小な粒子の発生状況を簡単に制御するこ とができる。

[0093]

【発明の効果】本発明によれば、薄膜となる少なくとも 一部の液体原料をその薄膜が形成される空間内で微粒子 化してから気化させるので、気化の効率が高くなり、従 来のように配管類の中やその他の装置の部材に液体原料 が凝縮するようなことがなくなり、不必要な膜が形成さ れない。従って、配管類の閉塞や、剥離した膜のウェハ 上への飛散が起こらず、製造装置を停止する必要もなく なり生産性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例による半導体の製造装置 を示す構成図である。

【図2】図1の半導体の製造装置における気化ノズルの 先端部分付近の構造を示す断面図である。

【図3】図2の気化ノズルによって微粒子化された液体 原料の粒子直径の計算結果を示す図である。

【図4】微粒子直径と気化に必要な距離 (気化距離) の 一般的な相関関係を示す図である。

【図5】図2の気化ノズルへの液体原料の供給の一例を 示すタイミングチャートである。

【図6】図2の気化ノズルへの液体原料の供給の他の例 を示すタイミングチャートである。

【図7】本発明の第2の実施例による半導体の製造装置 を示す構成図である。

【図8】図7の半導体の製造装置における気化ノズルの 先端部分付近の構造を示す断面図である。

【図9】本発明の第3の実施例による気化ノズルを示す 断面図である。

【図10】本発明の第4の実施例による気化ノズルを示 す断面図である。

【図11】(a)は本発明の第5の実施例による気化ノ

の断面図である。

【図12】(a)は本発明の第6の実施例による気化ノ ズルを示す断面図であって、(b)は(a)のB-B方向 の断面図である。

【図13】(a)は本発明の第7の実施例による気化ノ ズルを示す断面図であって、(b)は(a)のB-B方向 の断面図である。

【図14】(a) は本発明の第8の実施例による気化ノ ズルを示す断面図であって、(b) は(a) のB-B方向 の断面図である。

【図15】本発明の第9の実施例による半導体の製造装置を示す構成図である。

【図16】本発明の第10の実施例による半導体の製造 装置を示す構成図である。

【図17】本発明の第11の実施例を説明する図であって、液体原料と、気体原料及びキャリアガスの供給時のタイミングチャートである。

【図18】本発明の第11の実施例を説明する図であって、液体原料と、気体原料及びキャリアガスの供給停止 時のタイミングチャートである。

【図19】本発明の第12の実施例による半導体の製造 装置を示す構成図である。

【図20】本発明の第13の実施例による気化ノズルを示す断面図である。

【図21】本発明の第14の実施例による気化ノズルを示す断面図である。

【図22】従来のSiO₂薄膜を形成する半導体の製造装 ・置の構成図である。

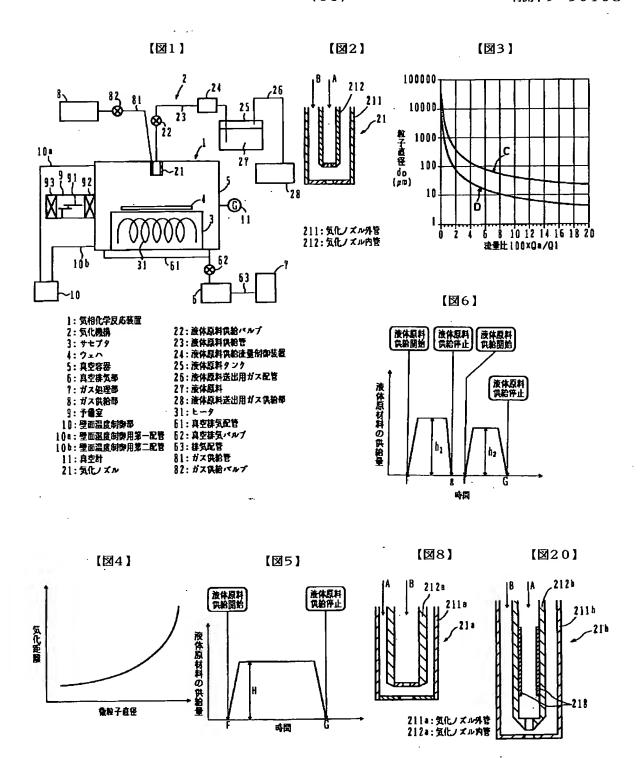
#### 【符号の説明】

- 1 気相化学反応装置
- 2 気化機構
- 3 サセプタ
- 4 ウェハ
- 5 真空容器
- 6 真空排気部
- 7 ガス処理部
- 8 ガス供給部
- 9 予備室
- 10 壁面温度制御部
- 10a 壁面温度制御用第一配管
- 10b 壁面温度制御用第二配管

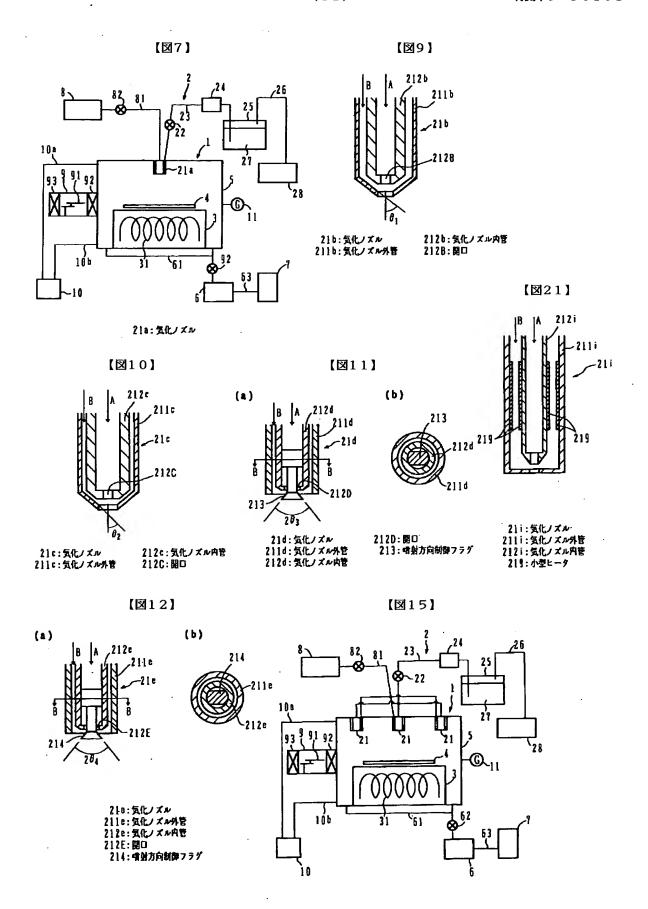
- 11 真空計
- 21 気化ノズル
- 21a 気化ノズル
- 21b, 21c 気化ノズル

18

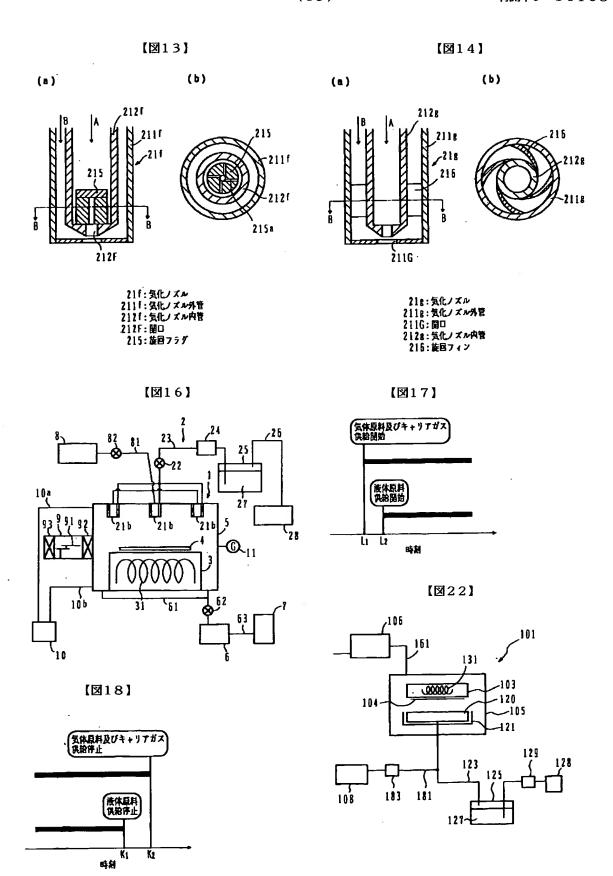
- 21d, 21e 気化ノズル
- 21f, 21g 気化ノズル
- 21h, 21i 気化ノズル
- 22 液体原料供給バルブ
- 23 液体原料供給管
- 10 24 液体原料供給流量制御装置
  - 25 液体原料タンク
  - 26 液体原料送出用ガス配管
  - 27 液体原料
  - 28 液体原料送出用ガス供給部
  - 31 ヒータ
  - 61 真空排気配管
  - 62 真空排気バルブ
  - 63 排気配管
  - 81 ガス供給管
- 20 82 ガス供給バルブ
  - 211 気化ノズル外管
  - 211a 気化ノズル外管
  - 211b, 211c 気化ノズル外管
  - 211d, 211e 気化ノズル外管
  - 211f, 211g 気化ノズル外管
  - 211h, 211i 気化ノズル外管
  - 211G 開口
  - 212 気化ノズル内管
  - 212a 気化ノズル内管
- 30 212b, 212c 気化ノズル内管
  - 212d, 212e 気化ノズル内管
  - 212f, 212g 気化ノズル内管
  - 212h, 212i 気化ノズル内管
  - 212B, 212C 開口
  - 212D, 212E 開口
  - 212F 開口
  - 213,214 噴射方向制御プラグ
  - 215 旋回プラグ
  - 216 旋回フィン
- 40 217 微粒子分散板
  - 218,219 小型ヒータ



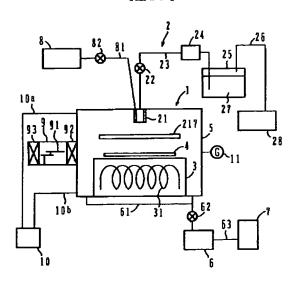
211: 気化ノズル 2111: 気化ノズル外管 2121: 気化ノズル内管 212: 小型ヒータ



. . . . . . . . .







217: 微粒子分散板

#### フロントページの続き

(72)発明者 笠原 修

東京都青梅市今井町2326番地 株式会社日 立製作所デバイス開発センタ内 Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3. In the drawings, any words are not translated.

#### DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the manufacture method, its equipment, semiconductor wafer, and semiconductor device of a suitable semiconductor to aim at improvement in productivity of semiconductor manufacture especially with respect to the manufacture method of the semiconductor which forms the thin film for semiconductor devices on a substrate using a liquid raw material.

[0002]

[Description of the Prior Art] As an example of the conventional technology which uses a liquid raw material for formation (the thing of formation of a thin film is also hereafter called membrane formation suitably) of the thin film for semiconductor devices The technology which forms the tantalum oxide (Ta 2O5) thin film used as a capacity insulator layer for DRAM using a pentaethoxy tantalum (Ta (OC2H5)5) as indicated by JP,6-61450,A, There is technology which forms a silicon-dioxide (SiO2) thin film using TEOS (Si4 (OC2H5)).

[0003] The example of the formation method of SiO2 thin film is explained among the above thin film coating technologies. Drawing 22 is the block diagram of the manufacturing installation of the semiconductor which forms the SiO2 thin film. In the manufacturing installation of this semiconductor, evacuation of the vacuum housing 105 is carried out by the evacuation section 106, and a wafer 104 is held on a susceptor 103 and heated by about 450 degrees C at a heater 131. The above-mentioned vacuum housing 105, a susceptor 103, and a heater 131 constitute gaseous-phase chemical reaction equipment 101. [0004] the gas supply pipe 123 with a heater which the liquid raw material 127 was maintained at fixed temperature (60 degrees C) within the liquid raw material tank 125, and bubbling of it was carried out by the inert gas for bubbling by which was supplied from the gas supply section 128 for liquid raw material sending out, and control of flow was carried out with the control-of-flow equipment 129 for liquid raw material bubbling gas, evaporated it by it, and was heated by about 100 degrees C -- a passage -- the vacuum housing 105 from the shower head 120 -- introducing -- having. Moreover, the material gas by which was supplied from the gas supply section 108 and control of flow was carried out with control-of-flow equipment 183 is also introduced into a vacuum housing 105 from the shower head 120 through the gas supply pipe 181. In addition, the heater 121 for the shower heads is formed in the shower head 120, and this heater 121 for the shower heads and the gas supply pipe 123 with a heater in front of it also have \*\*\*\*\*\*\*\* which promotes evaporation of the liquid raw material 127. And the liquid raw material 127 and material gas which were introduced into the vacuum housing 1105 carry out a pyrolysis reaction, and SiO2 thin film is formed on a wafer 104.

[0005] Moreover, the formation process of the tantalum oxide (Ta 2O5) thin film using the pentaethoxy tantalum (Ta (OC2H5)5) of above-mentioned JP,6-61450,A is the same as the formation process of the above-mentioned silicon-dioxide (SiO2) thin film almost.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the above formation methods of a tantalum oxide thin film or a silicon-dioxide thin film In order to evaporate the liquid raw material 127 by bubbling besides the vacuum housing 105 to which membrane formation is performed, the evaporation efficiency is low. Evaporation of the liquid raw material 127 does not fully progress within the gas supply pipe 123 with a heater, or the shower head 120. While the liquid raw material 127 which was not evaporated has been a liquid in part, it may exist in those interior, or the vaporized liquid raw material 127 may condense again on the wall surface of the gas supply pipe 123 with a heater, or the shower head 120, and may become a liquid. The liquid raw material 127 which existed with this liquid serves as an unnecessary film on the wall surface of the gas supply pipe 123 with a heater, or the shower head 120, if the film accumulates, it will cause [ of piping of the gas supply pipe 123 with a heater, or shower head 120 grade ] lock out by the case, or the exfoliative film disperses, and reaches on a wafer 104, and becomes the poor cause of an element. [0007] Since it is necessary to re-rise and cannot manufacture in the meantime after stopping and cleaning a manufacturing installation, in order to remove these obstacles, the productivity of semiconductor manufacture is spoiled remarkably. [0008] The purpose of this invention is offering the manufacture method, the equipment, semiconductor wafer, and semiconductor device of the semiconductor which improves the evaporation efficiency of a liquid raw material, can prevent formation of the unnecessary film into equipment and can raise the productivity of semiconductor manufacture. [0009]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, after atomizing some [ at least ] liquid raw

materials used as the aforementioned thin film in the space in which the thin film is formed in the manufacture method of the semiconductor which forms the thin film for semiconductor devices on a substrate according to this invention, it is made to evaporate, and the manufacture method of the semiconductor characterized by manufacturing a semiconductor is offered by supplying the aforementioned substrate front face.

[0010] In the manufacture method of the above-mentioned semiconductor, the membrane formation mechanism which has the container which holds the evaporation mechanism made to evaporate preferably after atomizing the aforementioned liquid raw material, its evaporation mechanism, and the aforementioned substrate, and maintains the inside of the container at a predetermined pressure and predetermined temperature is used.

[0011] Moreover, in case it is made to evaporate preferably after atomizing the aforementioned liquid raw material, and the aforementioned substrate front face is supplied, a gas raw material is also supplied simultaneously.

[0012] Moreover, as the above-mentioned evaporation mechanism, the evaporation mechanism in which it has opening which injects a liquid raw material, and the gas passage which it blows off [ passage ] and makes the gas which atomizes it toward the aforementioned liquid raw material from the circumference of the opening collide is used preferably.

[0013] In the above-mentioned case, it is desirable to make it incline to the normal of the field containing opening which injects a liquid raw material for the gaseous jet direction.

[0014] Or you may make it incline to the normal of the field containing opening which injects the liquid raw material for the jet direction of a liquid raw material.

[0015] Furthermore, the inside of the passage which results in opening which injects the liquid raw material of the above-mentioned evaporation mechanism preferably is heated with a heating means, and the steam of the aforementioned liquid raw material is generated.

[0016] Moreover, as an evaporation mechanism, it has preferably opening which injects the gas which atomizes a liquid raw material, and the liquid raw material passage which it blows off [ passage ] and makes a liquid raw material collide toward the aforementioned gas from the circumference of the opening.

[0017] In the above-mentioned case, it is desirable to make it incline to the normal of the field containing opening which injects a gas for the jet direction of a liquid raw material.

[0018] Or you may make it incline to the normal of the field containing opening which injects the gas for the gaseous jet direction.

[0019] Furthermore, preferably, the aforementioned liquid raw material passage is heated with a heating means, and the steam of the aforementioned liquid raw material is generated.

[0020] Furthermore, in the manufacture method of the above semiconductors, the liquid raw material to an evaporation mechanism may be continuously supplied into the morphosis of a thin film, and you may carry out intermittently conversely.

[0021] Furthermore, you may make the gas blow off, making the liquid raw material blow off, or making it circle in the normal of the field which contains opening which injects the gas for atomization of a liquid raw material while making it circle in the normal of the field containing opening which injects a liquid raw material as the axis of rotation as the axis of rotation.

[0022] Moreover, supply of the liquid raw material to an evaporation mechanism is preferably performed using the pressure differential of the side injected [ storage of the liquid raw material and ].

[0023] Furthermore, one evaporation mechanism is used preferably. Or two or more evaporation mechanisms are used preferably.

[0024] Moreover, it is desirable to perform supply of the gas to an evaporation mechanism in advance of supply of the liquid raw material to the evaporation mechanism.

[0025] Moreover, it is desirable to perform supply interruption of the liquid raw material to an evaporation mechanism in advance of the supply interruption of the gas to the evaporation mechanism.

[0026] Moreover, the rectification means which makes uniform preferably the distribution of the particle of the liquid raw material which atomized according to the evaporation mechanism in the aforementioned substrate upper part in the aforementioned container is used.

[0027] Moreover, in the manufacture method of a semiconductor, the aforementioned membrane formation mechanism is a mechanism in which a chemical vacuum deposition is performed, preferably.

[0028] Moreover, according to this invention, the semiconductor wafer manufactured using the manufacture method of the above semiconductors or a semiconductor device is offered.

[0029] Moreover, the manufacturing installation of the semiconductor characterized by to have the evaporation mechanism made to evaporate after atomizing some [ at least ] liquid raw materials used as the aforementioned thin film in the manufacturing installation of the semiconductor which forms the thin film for semiconductor devices on a substrate according to this invention, and the membrane formation mechanism which maintains the inside of the container at a predetermined pressure and predetermined temperature while having the container which holds the evaporation mechanism and the aforementioned substrate is offered.

[0030] In the manufacture method of the above-mentioned semiconductor, it has the gas passage which spouts the gas into which the aforementioned evaporation mechanism atomizes it toward a liquid raw material preferably from the circumference of opening which injects the aforementioned liquid raw material, and its opening.

[0031] Or in the manufacture method of the above-mentioned semiconductor, it has the liquid raw material passage where the aforementioned evaporation mechanism spouts a liquid raw material toward a gas preferably from the circumference of opening

which injects the gas which atomizes the aforementioned liquid raw material, and its opening.

[Function] In this invention constituted as mentioned above, the efficiency of evaporation becomes high rather than the method by the conventional bubbling etc. by making it evaporate, after atomizing some [ at least ] liquid raw materials used as a thin film in the space in which the thin film is formed, this and by performing the above-mentioned atomization in the space in which a thin film is formed, like the above-mentioned conventional technology, as a liquid raw material will not condense to the member of other equipments, an unnecessary film is not formed in piping, such as a gas supply pipe with a heater, and the shower head Therefore, neither lock out of piping nor scattering of a up to [ the wafer of the exfoliative film ] takes place, but it becomes unnecessary to stop a manufacturing installation, and productivity improves.

[0033] In the above-mentioned case, atomization and evaporation of a liquid raw material are performed by the evaporation mechanism, and formation of a thin film is performed within the container which holds a substrate. The inside of the above-mentioned container is maintained at a predetermined pressure and predetermined temperature by the membrane formation mechanism in that case.

[0034] Moreover, when [ other than a liquid raw material ] a gas raw material is required, in case a liquid raw material is made to atomize and evaporate and a substrate front face is supplied, formation of a thin film is performed by supplying the gas raw material simultaneously.

[0035] In the above-mentioned evaporation mechanism, atomization is performed by preparing opening which injects a liquid raw material, blowing off and making a gas collide with the liquid raw material toward a liquid raw material from the surrounding gas passage of the opening.

[0036] Moreover, it is the same, even if it prepares opening which injects the gas for atomizing a liquid raw material contrary to the above and blows off a liquid raw material from the surrounding liquid raw material passage of the opening toward a gas. [0037] Furthermore, by making a liquid raw material, the jet direction, and the gaseous jet direction incline, a liquid raw material and a gas will have a certain angle, it will collide, and the range to which the liquid raw material which it atomized is supplied, therefore the range to which the vaporized liquid raw material is supplied will have a certain amount of breadth. For this reason, it becomes possible more by choosing the above-mentioned inclination suitably to supply the particle of a liquid raw material, therefore the vaporized liquid raw material to the latus range. What is necessary is just to make it incline to the normal of the field containing opening which is made to incline to the normal of the field which contains opening which injects a liquid raw material for the gaseous jet direction as a method of making both jet direction inclining as mentioned above when spouting a gas from the opening circumference which injects the above-mentioned liquid raw material, or injects the liquid raw material for the jet direction of a liquid raw material. What is necessary is just to make it incline to the normal of the field containing opening which is made to incline to the normal of the field which contains opening which injects a gas for the jet direction of a liquid raw material as a method of on the other hand making both jet direction inclining as mentioned above when spouting a liquid raw material from the opening circumference which injects the above-mentioned gas, or injects the gas for the gaseous jet direction. [0038] Moreover, if it is made to blow off in case a liquid raw material is spouted, making it circle in it, the velocity compornent to the direction of a normal of the field which contains opening among the spray velocity of a liquid raw material for the circular movement will become small, and the frequency of the collision to the gas of a liquid raw material will become large. Therefore, the efficiency of atomization of a liquid raw material improves. Furthermore, even if it makes it blow off in case a gas is spouted, making it circle in it, it becomes possible to do the same operation so.

[0039] The number of the above-mentioned evaporation mechanism becomes possible [ making small the range in the evaporation mechanism of a piece which should be supplied uniformly], since each evaporation mechanism can share the homogeneity of the concentration of a liquid raw material when it is made plurality, although a piece or plurality is sufficient, and the evaporation efficiency of a liquid raw material becomes high. Moreover, each evaporation mechanism can share the amount of supply of the liquid raw material to a substrate front face, the amount of the liquid raw material which should atomize in each evaporation mechanism is decreased, and the size of each evaporation mechanism can be made small.

[0040] Moreover, by performing supply of the gas to an evaporation mechanism in advance of supply of the liquid raw material to an evaporation mechanism, while a liquid raw material has not been evaporated, a substrate is not reached.

[0041] moreover, the thing for which supply interruption of the liquid raw material to an evaporation mechanism is performed in advance of the supply interruption of the gas to an evaporation mechanism -- the liquid of the liquid raw material from an evaporation mechanism -- who can be prevented and a liquid raw material does not remain in a container

[0042] Moreover, by making uniform the distribution of the particle of the liquid raw material which atomized in the substrate upper part in a container using a rectification means, it is improved much more and it becomes possible to make a thin film form in a substrate uniformly of evaporation efficiency.

[0043] Moreover, by heating a liquid raw material with a heating means, and generating the steam of a liquid raw material, expansion of the volume of the liquid raw material in passage is brought about, and it becomes still minuter about the particle of a liquid raw material. When a gas collides with this minute particle, atomization of a liquid raw material is promoted further and the evaporation efficiency of a liquid raw material improves further. Moreover, the generating situation of a minute particle is easily controllable by control of a heating means.

[0044]

[Example] The 1st example of this invention is explained referring to <u>drawing 4</u> from <u>drawing 1</u>. this example is an example which carries out the vacuum evaporation of the thin film for semiconductor devices to the wafer front face which is the substrate

of a semiconductor by the reduced pressure gaseous-phase chemical vacuum deposition.

[0045] As shown in drawing 1, the manufacturing installation of the semiconductor of this example is equipped with gaseous-phase chemical reaction equipment 1, the evaporation mechanism 2, the evacuation section 6, the gassing section 7, the gas supply section 8, a spare room 9, and the wall surface temperature-control section 10. Gaseous-phase chemical reaction equipment 1 is constituted by holding the susceptor 3 which lays a wafer (substrate of a semiconductor) 4 into a vacuum housing 5, and a heater 31, and the vacuum gage 11 is attached in the vacuum housing 5. In the evaporation mechanism 2, the liquid raw material 27 can be collected on the liquid raw material tank 25. It is pressed by the gas for liquid raw material sending out sent through the gas piping 26 for liquid raw material sending out from the gas supply section 28 for liquid raw material sending out. The evaporation nozzle 21 with which the fed liquid raw material 27 was attached in the vacuum housing 5 upper part through the liquid feeding pipe 23 and the liquid feeding bulb 22, a flow rate being adjusted by liquid feeding control-of-flow equipment 24 is supplied. From the gas supply section 8, carrier gas (inert gas) and a gas raw material are supplied to the evaporation nozzle 2 through the gas supply bulb 82 and the gas supply pipe 81.

[0046] The evacuation section 6 is equipped with the evacuation piping 61, the evacuation bulb 62, and an exhaust pipe arrangement 63, and the gas exhausted is processed by the gassing section 7. A spare room 9 is for taking a wafer 4 in and out, maintaining the airtightness into a vacuum housing 5, and is equipped with the wafer handler 91, the first gate valve 92 of a spare room, and the second gate valve 93 of a spare room. The wall surface temperature-control section 10 has 1st piping 10 for wall surface temperature controls, and controls the temperature in a vacuum housing 5. A vacuum housing 5, the evacuation section 6, the gassing section 7, and wall surface temperature-control section 10 grade constitute a membrane formation mechanism among the above.

[0047] The procedure at the time of membrane formation by the manufacturing installation of the semiconductor of the above composition is explained. First, evacuation of the vacuum housing 5 is carried out by the evacuation section 6. Next, the inert gas from the gas supply section 8 is introduced into a vacuum housing 5. Then, supply of inert gas is stopped and evacuation of the vacuum housing 5 is again carried out by the evacuation section 6. Introduction of such evacuation and inert gas is repeated several times, and inert gas replacement in a vacuum housing 5 is performed. Next, the wafer 4 held in the spare room 9 is carried in on the susceptor 3 which opened the 1st gate valve 92 and was heated by the heater 31. And inert gas replacement in a vacuum housing 5 is performed again. Then, by \*\*\*\*\*\*\*, the evaporation mechanism 2 described below supplies the liquid raw material 25 and material gas in a vacuum housing 5, and performs thin film formation. After thin film formation is completed, inert gas replacement is performed and the wafer 4 on a susceptor 3 is exchanged for the wafer placed into the spare room 9. The above is the manufacture cycle of the manufacturing installation of the semiconductor of this example.

[0048] Next, operation of the evaporation mechanism 2 is explained. The structure near the point part of the evaporation nozzle 21 is shown in drawing 2. In this example, the evaporation nozzle 21 is carrying out double-pipe structure which consists of said heart-like the evaporation nozzle outer tube 211 and the evaporation nozzle inner tube 212, the liquid raw material 27 flows the evaporation nozzle inner tube 212, and a gas raw material and carrier gas (inert gas) flow the evaporation nozzle outer tube 211. In drawing 2, Arrow A shows the flow of the liquid raw material 27, and Arrow B shows the flow of a gas raw material and carrier gas. (Suppose hereafter that it is the same also about drawing 8 - drawing 14, drawing 20, and drawing 21.) As a liquid raw material 27, although an argument is fundamentally advanced for TEOS (Si4 (OC2H5)), even if it uses other liquid raw materials, it is needless to say in a bird clapper to the same argument again.

[0049] A gas raw material and carrier gas are supplied to the evaporation nozzle outer tube 211 of the evaporation nozzle 21 from the gas supply section 8, and the liquid raw material 27 is supplied to the evaporation nozzle inner tube 212 of the evaporation nozzle 21 from the liquid raw material 25. Although the liquid raw material 27 supplied to the evaporation nozzle inner tube 212 is dropped in a vacuum housing 5, in the process, the flow of a gas raw material and carrier gas has the flare of a radial in the place whose restraint of a flow with the wall of the evaporation nozzle outer tube 211 was lost, in case it spouts in a vacuum housing 5 from the evaporation nozzle outer tube 211. Thereby, a gas raw material and carrier gas collide with the liquid raw material 27 currently dropped, and this collision atomizes the liquid raw material 27.

[0050] The example of calculation of the particle diameter generated in the above collisions is shown below.

[0051] The particle diameter formed of the nozzle of a simple configuration like <u>drawing 2</u> is presumed by the following formula as shown in the 170th page of "heat (\*\*\*\* Shiro work, the Yokendo Ltd. April, Showa 44 issue)."

[0052]

[Equation 1]

$$d_{0} = 585 \frac{\sqrt{\sigma}}{\sqrt{\rho}} + 597 \left(\frac{\mu}{\sqrt{\sigma \rho}}\right)^{0.45} \left(1000 \frac{Q_{1}}{Q_{a}}\right)^{1.5} \qquad \cdots (1)$$

[0053] here -- for surface tension [dyne/cm] and mu, coefficient of viscosity [dyne-s/cm2] and v are [rho/density [g/cm3] and sigma / a fluid capacity flow rate and Qa of the relative velocity between a liquid style and a gas style [m/sec] and Ql] air-volume flow rates Moreover, the unit of d0 is mum in the average diameter of a particle. However, the average diameter of a particle is computed here more greatly about about 4 to 5 times than the so-called particle diameter at the time of measuring not in response to the diameter formed in the gaseous phase but in response to the formed particle into a certain liquid which it catches, and is a diameter, therefore was actually formed in the gaseous phase.

[0054] TEOS used by this example here -- each of that physical-properties value -- rho= 0.9356 [g/cm3] and sigma= -- 21.67

[dyne/cm] and mu= 0.007 [dyne-s/cm2]

- \*\* -- it sets like Moreover, about v, since the liquid raw material 27 is supplied only for a minute amount compared with a gas raw material and carrier gas, supposing the speed of the liquid raw material 27 was disregarded and a gas raw material and carrier gas have chalked further on the supply pipe way, it will be set to v= 300 [m/sec].
- [0055] The result calculated as mentioned above is shown in <u>drawing 3</u>. In <u>drawing 3</u>, a vertical axis is a particle diameter (micrometer) and a horizontal axis is the ratio of a gas raw material, and the flow rate (Qa) of carrier gas and a liquid raw material (Ql). The calculation result of a formula (1) is Curve C, and the curve which set the value of Curve C to 1/5 so that it might become a particle diameter at the time of actual particle formation closely is shown as D.
- [0056] In process of the usual semiconductor manufacture, according to a membranous kind, although the flow rate of the liquid raw material 27, and material gas and carrier gas is various, it becomes the range of about 1000 number from several 100. In this case, by the particle formed catching, according to the curve C, a diameter is set to 100 micrometers or less, when the ratio of Qa/Ql is 500 or more. The particle diameter in the inside of an actual gaseous phase is set in general to 20 micrometers or less with Curve D.
- [0057] In the manufacturing installation of the semiconductor of this example, even if distance is long from the position where the raw material (a liquid raw material and gas raw material) of a thin film was introduced in the vacuum housing 5 to the susceptor 3 on which the wafer 4 used as the candidate for membrane formation is put, it is about 20-30 centimeters. Therefore, it becomes indispensable between this distance (i.e., before the particle of the liquid raw material 27 arrives at wafer 4 front face) that the liquid raw material 27 has evaporated at least. Below, it describes whether the liquid raw material 27 is certainly vaporizable with this example from a viewpoint of the relation between a distance (evaporation distance) required for evaporation, and a particle diameter.
- [0058] <u>Drawing 4</u> is drawing showing the general correlation of a particle diameter and evaporation distance. In <u>drawing 4</u>, the distance (evaporation distance) which needs a vertical axis for evaporation, and a horizontal axis are particle diameters. If a particle diameter becomes large, a distance required for evaporation will become long at an increasing tempo. Although the evaporation distance of the liquid raw material 27 changes with raw materials, for example by TEOS, when a particle diameter is about 10 micrometers and 10 centimeters and a particle diameter are about 50 micrometers in general, it is 30 centimeters in general, and is evaporated, respectively. A particle diameter more practical than this should just be 50 micrometers or less. On the other hand, before arriving at wafer 4 front face, the liquid raw material 27 can be made to evaporate certainly in this example, since a particle diameter is made to about 20 micrometers or less as mentioned above.
- [0059] <u>Drawing 5</u> and <u>drawing 6</u> are the timing charts about supply of the liquid raw material 27 to the evaporation nozzle 21, a vertical axis is the amount of supply of the liquid raw material 27, and a horizontal axis is time. However, what is necessary is just to make it almost be the same as that of the liquid raw material 27 also about supply of a gas raw material and carrier gas in <u>drawing 5</u> and <u>drawing 6</u>, although only the liquid raw material 27 was shown.
- [0060] In drawing 5, it is made to become the amount of supply H of the liquid raw material 27 of rating from the time F of a start of membrane formation after fixed time, the liquid raw material 27 is supplied continuously, and the supply method of stopping supply of the liquid raw material 27 at the time G at the time of a membrane formation end is used. Since such a supply method is simple, when supply control of the liquid raw material 27, a gas raw material, and carrier gas can be performed easily, it has an advantage.
- [0061] Unlike drawing 5, in drawing 6, supply of the liquid raw material 27 is intermittently performed during membrane formation. That is, the liquid raw material 27 is supplied by the predetermined amount of supply h1 from the time F of a start of membrane formation to the predetermined time g, after that, till the predetermined time f, supply of the liquid raw material 27 is stopped, the liquid raw material 27 is supplied by the predetermined amount of supply h2 from the predetermined time f, and the supply method of stopping supply of the liquid raw material 27 at the time G at the time of a membrane formation end is used. According to such a supply method, there is an advantage that supply of the liquid raw material 27 is finely controllable. In addition, supply of the liquid raw material 27 may be divided into 2 times or more of many times, and may be performed intermittently, and the amount of supply may be changed each time.
- [0062] According to the above this examples, by the time the liquid raw material 27 with which the evaporation nozzle 21 obtained and atomized the particle of the liquid raw material 27 of a necessary size reaches a wafer 4, it will fully be evaporated. Therefore, the efficiency of evaporation becomes high, the liquid raw material 27 with inadequate evaporation is condensed within a vacuum housing 5, and a film unnecessary for the vacuum housing 5 interior or piping is not formed. Therefore, neither lock out of piping nor scattering of a up to [ the wafer 4 of the exfoliative film ] takes place, but it becomes unnecessary to stop a manufacturing installation, and productivity improves.
- [0063] Moreover, since neither the gas supply pipe with a heater which was required in order to convey the liquid raw material conventionally evaporated since evaporation was performed within a vacuum housing 5 in a vacuum housing, nor the shower head which was required in order to supply a liquid raw material uniformly is needed, the structure of equipment becomes easy and reliability's of equipment improves.
- [0064] Next, the 2nd example of this invention is explained, referring to drawing 7 and drawing 8.
- [0065] <u>Drawing 7</u> is the block diagram showing the manufacturing installation of the semiconductor by this example. In <u>drawing 7</u>, the same sign is given to the member equivalent to <u>drawing 1</u>. Moreover, since the procedure at the time of membrane formation is completely the same as the 1st example, explanation is omitted here. In this example, as for the 1st example, piping connection of the liquid raw material 27 supplied to evaporation nozzle 21a, a gas raw material, and carrier gas is reverse.

Therefore, as shown in <u>drawing 8</u>, also in the structure of evaporation nozzle 21a, the liquid raw material 27 flows to evaporation nozzle outer-tube 211a, and a gas raw material and carrier gas flow to evaporation nozzle inner-tube 212a.

[0066] A gas raw material and carrier gas collide with the liquid raw material 27, and, as for the liquid raw material 27, this collision also atomizes such composition. Therefore, the effect as the 1st above-mentioned example that this example is also the same is acquired.

[0067] Moreover, in order that the liquid raw material 27 may flow evaporation nozzle outer-tube 211a in addition to the above, when the temperature of the liquid raw material 27 affects atomization, there is room to prepare a heating means or a cooling means in evaporation nozzle outer-tube 211a, and the temperature control of the liquid raw material 27 before atomization becomes possible.

[0068] Next, drawing 9 and drawing 10 explain the 3rd of this invention, and the 4th example, respectively.

[0069] Drawing 9 is the cross section showing the evaporation nozzle according [drawing 10] the evaporation nozzle by the 3rd example to the 4th example, respectively. Since the procedure at the time of membrane formation of the 3rd and 4th examples is completely the same as the 1st example, explanation is omitted here. Evaporation nozzle 21b of drawing 9 is deformation of the evaporation nozzle 21 of drawing 2, is carrying out double-pipe structure which consists of evaporation nozzle outer-tube 211b and evaporation nozzle inner-tube 212b, and has become the configuration which makes only an angle theta 1 incline to the normal of the field containing opening 212B which spouts the liquid raw material 27 for a gas raw material and the jet direction of carrier gas. Moreover, evaporation nozzle 21c of drawing 10 is deformation of evaporation nozzle 21a of drawing 8, is carrying out double-pipe structure which consists of evaporation nozzle outer-tube 211c and evaporation nozzle inner-tube 212c, and has become the configuration which makes only an angle theta 2 incline to the normal of the field containing opening 212C which spouts a gas raw material and carrier gas for the jet direction of the liquid raw material 27.

[0070] If it is made structure like drawing 9 or drawing 10, it will collide with angles theta1 or theta2, and, as for the liquid raw material 27, a gas raw material, and carrier gas, the range to which the liquid raw material 27 which it atomized is supplied, therefore the range to which the vaporized liquid raw material 27 is supplied will have a certain amount of breadth. For this reason, it becomes possible more to supply the particle of the liquid raw material 27, therefore the vaporized liquid raw material 27 to the latus range.

[0071] Furthermore, in the 4th example, in order that the liquid raw material 27 may flow evaporation nozzle outer-tube 211c, when the temperature of the liquid raw material 27 affects atomization, there is room to prepare a heating means or a cooling means in evaporation nozzle outer-tube 211c, and the temperature control of the liquid raw material 27 before atomization becomes possible.

[0072] Next, drawing 11 and drawing 12 explain the 5th of this invention, and the 6th example, respectively.

[0073] Drawing 11 is the cross section showing the evaporation nozzle according [drawing 12] the evaporation nozzle by the 5th example to the 6th example, respectively, drawing 11 (b) is the cross section of the direction of B-B of drawing 12 (a). Since the procedure at the time of membrane formation of the 5th and 6th examples is completely the same as the 1st example, explanation is omitted here. Evaporation nozzle 21d of drawing 11 is carrying out double-pipe structure which is deformation of the evaporation nozzle 21 of drawing 2, and consists of 211d of evaporation nozzle outer tubes, and 212d of evaporation nozzle inner tubes, attaches the injection directional-control plug 213 whose degree of angular aperture is 2theta3 near opening 212D which spouts the liquid raw material 27, and makes only an angle theta 3 incline to the normal of the field containing opening 212D which spouts the liquid raw material 27 for the jet direction of the liquid raw material 27. Moreover, evaporation nozzle 21e of drawing 12 is deformation of evaporation nozzle 21a of drawing 8. Double-pipe structure which consists of evaporation nozzle outer-tube 211e and evaporation nozzle inner-tube 212e is carried out. The injection directional-control plug 214 whose degree of angular aperture is 2theta4 is attached near opening 212E which spouts a gas raw material and carrier gas. Only an angle theta 4 is made to incline to the normal of the field containing opening 212E which spouts the gas raw material and carrier gas for a gas raw material and the jet direction of carrier gas.

[0074] If it is made drawing 11 and structure like drawing 12, it will collide with angles theta3 or theta4, and, as for the liquid raw material 27, a gas raw material, and carrier gas, the range to which the liquid raw material 27 which it atomized is supplied, therefore the range to which the vaporized liquid raw material 27 is supplied will have a certain amount of breadth. For this reason, it becomes possible more to supply the particle of the liquid raw material 27, therefore the vaporized liquid raw material 27 to the latus range. Moreover, in the two above-mentioned examples, the particle of the liquid raw material 27 can be supplied more to the latus range only by adding the comparatively easy structure like the injection directional-control plugs 213 or 214. [0075] Furthermore, in the 6th example, in order that the liquid raw material 27 may flow evaporation nozzle outer-tube 211e, when the temperature of the liquid raw material 27 affects atomization, there is room to prepare a heating means or a cooling means in evaporation nozzle outer-tube 211e, and the temperature control of the liquid raw material 27 before atomization becomes possible.

[0076] Next, drawing 13 and drawing 14 explain the example of the 7th and the octavus of this invention, respectively.
[0077] Drawing 13 is the cross section showing the evaporation nozzle according [drawing 14] the evaporation nozzle by the 7th example to the example of the octavus, respectively, drawing 13 (b) is the cross section of the direction of B-B of drawing 13 (a), and drawing 14 (b) is the cross section of the direction of B-B of drawing 14 (a). Since the procedure at the time of membrane formation of the example of the 7th and the octavus is completely the same as the 1st example, explanation is omitted here. Evaporation nozzle 21f of drawing 13 is deformation of the evaporation nozzle 21 of drawing 2, double-pipe structure

which consists of 211f of evaporation nozzle outer tubes and 212f of evaporation nozzle inner tubes is carried out, the revolution plug 215 is formed in the opening 212F neighborhood which spouts the liquid raw material 27, and the revolution plug 215 circles by setting the axis of rotation as the normal of the field containing opening 212F. The revolution plug 215 has passage 215a, and while the liquid raw material 27 from passage 215a circles by revolution of the revolution plug 215, it flows out. Moreover, evaporation nozzle 21g of drawing 14 is deformation of the evaporation nozzle 21 of drawing 8, double-pipe structure which consists of 211g of evaporation nozzle outer tubes and 212g of evaporation nozzle inner tubes is carried out, and the revolution fin 216 is formed in the passage of the liquid raw material 27.

[0078] If it is made drawing 13 and structure like drawing 14, before the liquid raw material 27 will be injected in a vacuum housing 5, the liquid raw material 27 circles by setting the axis of rotation as the normal of the field containing opening 212F or opening 211G. for the circular movement The velocity compornent to the direction of a normal of the field which contains opening 212F or opening 211G among the spray velocity of the liquid raw material 27 becomes small, and the frequency of the collision to the gas raw material and carrier gas of the liquid raw material 27 becomes large. Therefore, the efficiency of atomization of the liquid raw material 27 improves. Moreover, in the two above-mentioned examples, a performance is improvable only by adding the comparatively easy structure like the revolution plug 215 or the revolution fin 216. [0079] Furthermore, in the example of the octavus, in order that the liquid raw material 27 may flow in 211g of evaporation nozzle outer tubes, when the temperature of the liquid raw material 27 affects atomization, there is room to prepare a heating means or a cooling means in 211g of evaporation nozzle outer tubes, and the temperature control of the liquid raw material 27 before atomization becomes possible.

[0080] Next, drawing 15 and drawing 16 explain the 9th of this invention, and the 10th example, respectively.

[0081] Drawing 15 is the block diagram showing the manufacturing installation of the semiconductor according [drawing 16] the manufacturing installation of the semiconductor by the 9th example to the 10th example, respectively. In drawing 15 and drawing 16, the same sign is given to the member equivalent to drawing 1. Moreover, since the procedure at the time of membrane formation is completely the same as the 1st example, explanation is omitted here. The 9th and 10th examples are examples which prepared two or more evaporation nozzles, and the composition of drawing 15 makes [the composition of drawing 16] plurality evaporation nozzle 21b [in / the composition of drawing 7 / for the evaporation nozzle 21 in the composition of drawing 1] at plurality. That is, connection of supply of the liquid raw material 27 supplied to the evaporation nozzle 21, a gas raw material, and carrier gas is reverse mutually by drawing 15 and drawing 16.

[0082] If it is made structure like drawing 15 or drawing 16, since two or more evaporation nozzles 21 can share the homogeneity of the concentration of the liquid raw material 27 supplied to a wafer 4, the range in the evaporation nozzle 21 of a piece which should be supplied uniformly can be made small. For this reason, the evaporation efficiency of the liquid raw material 27 becomes high. Moreover, each evaporation nozzle 21 can share the amount of supply of the liquid raw material 27 to wafer 4 front face, the amount of the liquid raw material 27 which should atomize in each evaporation nozzle 21 is decreased, and the size of each evaporation nozzle 21 can be made small.

[0083] Furthermore, in the 10th example, in order that the liquid raw material 27 may flow an evaporation nozzle outer tube, when the temperature of the liquid raw material 27 affects atomization, there is room to prepare a heating means or a cooling means in an evaporation nozzle outer tube, and the temperature control of the liquid raw material 27 before atomization becomes possible.

[0084] Next, drawing 17 and drawing 18 explain the 11th example of this invention.

[0085] this example is an example about supply of the liquid raw material 27, or the timing of supply interruption. Drawing 17 is a timing chart at the time of supply of the liquid raw material 27 in this example, a gas raw material, and carrier gas. At the time of supply of the raw material for membrane formation, a gas raw material and carrier gas are first supplied to the evaporation nozzle 21 at time L1, fixed time is set after that, and the liquid raw material 27 is supplied to the evaporation nozzle 21 at time L2. A wafer 4 is not reached, while the liquid raw material 27 has not been evaporated, since a gas raw material and carrier gas are supplied to the evaporation nozzle 21 in advance of supply of the liquid raw material 27.

[0086] <u>Drawing 18</u> is a timing chart at the time of the supply interruption of the liquid raw material 27 in this example, a gas raw material, and carrier gas. At the time of the end of membrane formation, supply of the liquid raw material 27 is first stopped at the time of K1, and supply of a gas raw material and carrier gas is stopped at the time K2 after it. since supply interruption to the evaporation nozzle 21 of the liquid raw material 27 is performed in advance of the supply interruption to a gas raw material and the evaporation nozzle 21 of carrier gas -- the liquid of the liquid raw material 27 from an evaporation nozzle -- who can be prevented and the liquid raw material 27 does not remain in a vacuum housing 5 In this example, there is the feature that the reliability can be improved without reconstruction of the equipment shown in drawing 1.

[0087] Next, drawing 19 explains the 12th example of this invention.

[0088] Drawing 19 is the block diagram showing the manufacturing installation of the semiconductor by the 12th example. In drawing 19, the same sign is given to the member equivalent to drawing 1. Moreover, since the procedure at the time of membrane formation is completely the same as the 1st example, explanation is omitted here. In this example, the particle distributor 217 is formed as a rectification means between the evaporation nozzle 21 of the equipment of drawing 1, and a wafer 4. Although many holes are made in the particle distributor 217 so that the particle of the liquid raw material 27 can pass, the probability which can be passed to radial makes it have changed, the distribution to wafer 4 front face of the particle from the evaporation nozzle 21 is amended, and a uniform distribution is obtained.

[0089] As mentioned above, evaporation efficiency is improved much more and a thin film can be made to form in a wafer 4

7 of 8 9/22/03 10:26 AI

uniformly, when a wafer 4 makes uniform the distribution of the particle of the liquid raw material 27 which atomized in the upper part. In this example, there is the feature that the reliability can be improved only by converting to the equipment shown in drawing 1 comparatively simply.

[0090] Next, drawing 20 and drawing 21 explain the 13th of this invention, and the 14th example, respectively.

[0091] Drawing 20 is the cross section showing the evaporation nozzle according [drawing 21] the evaporation nozzle by the 13th example to the 14th example, respectively. Since the procedure at the time of membrane formation of the 13th and 14th examples is completely the same as the 1st example, explanation is omitted here. Evaporation nozzle 21h of drawing 20 is deformation of the evaporation nozzle 21 of drawing 2, double-pipe structure which consists of 211h of evaporation nozzle outer tubes and 212h of evaporation nozzle inner tubes is carried out, and the small heater 218 is attached in the passage of the liquid raw material 27. Moreover, evaporation nozzle 21i of drawing 21 is deformation of the evaporation nozzle 21 of drawing 8, double-pipe structure which consists of evaporation nozzle outer-tube 211i and evaporation nozzle inner-tube 212i is carried out, and the small heater 219 is attached in the passage of the liquid raw material 27.

[0092] More, the liquid raw material 27 boils to heat the liquid raw material 27 at the small heater 218 and the small heater 219 which were attached like <u>drawing 20</u> or <u>drawing 21</u> and the foam of the minute steam of the liquid raw material 27 is generated to heat. Generating of this steam brings about expansion of the volume of the liquid raw material 27, and becomes still minuter about the particle of the liquid raw material 27. When a gas raw material and carrier gas collide with this minute particle, atomization of the liquid raw material 27 is promoted further, and the evaporation efficiency of the liquid raw material 27 improves further. Moreover, the generating situation of a minute particle is easily controllable by control of the small heater 218 and the small heater 219.

[0093]

[Effect of the Invention] Since it is made to evaporate according to this invention after atomizing some [at least] liquid raw materials used as a thin film in the space in which the thin film is formed, the efficiency of evaporation becomes high, what a liquid raw material condenses to the member of the inside of piping or other equipments like before is lost, and an unnecessary film is not formed. Therefore, neither lock out of piping nor scattering of a up to [the wafer of the exfoliative film] takes place, but it becomes unnecessary to stop a manufacturing installation, and productivity improves.

[Translation done.]